



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Universidade Federal de Ouro Preto**  
**Escola de Minas**  
**Departamento de Engenharia de Minas**



HEYDER PEREIRA NEVES

**USO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR SURFACTANTE  
NÃO IÔNICO, ELETRÓLITO E ÁGUA NA PARTIÇÃO DE LANTÂNIO**

Ouro Preto

2019

HEYDER PEREIRA NEVES

**USO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR SURFACTANTE  
NÃO IÔNICO, ELETRÓLITO E ÁGUA NA PARTIÇÃO DE LANTÂNIO**

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Minas.

Área de concentração: Separação.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira

Ouro Preto

2019

N518u

Neves, Heyder Pereira.

Uso de sistemas aquosos bifásicos formados por surfactante não iônico, eletrólito e água na partição de lantânio [manuscrito] / Heyder Pereira Neves. 2018.

43f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira.

Monografia (Graduação). Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Departamento de Engenharia de Minas.

1. Elementos Terras Raras. 2. Lantânio. 3. Sistemas Aquosos Bifásicos. 4. Partição. I. Ferreira, Gabriel Max Dias. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 622.7:532



## ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Aos 21 dias do mês de janeiro de 2019, às 10h00min, no auditório do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas - DEMIN/EM, foi realizada a defesa do Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia de Minas requisito da disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II, intitulado “*USO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR SURFACTANTE NÃO IÔNICO, ELETRÓLITO E ÁGUA NA PARTIÇÃO DE LANTÂNIO*”, pelo aluno **Heyder Pereira Neves**, sendo a comissão avaliadora formada por **Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira (Orientador)**, **Prof.ª Dr.ª Aparecida Barbosa Mageste** e **Prof.ª Dr.ª Érica Linhares Reis**.

Após arguição sobre o trabalho, a comissão avaliadora deliberou por unanimidade pela *aprovação*..... do candidato, com a nota *9,5*... concedendo-lhe o prazo de 15 dias para incorporar no texto final da monografia as alterações determinadas/sugeridas pela banca.

O aluno fará jus aos créditos e conceito de aprovação na disciplina MIN-491 – Trabalho de Conclusão de Curso II após o registro no Repositório UFOP, do exemplar definitivo, da versão final da monografia defendida, conforme modelo do CEMIN-2009, no Colegiado do Curso de Engenharia de Minas – CEMIN.

Para fins de registro, foi lavrada a presente ata que, depois de lida e aprovada é assinada pelos membros da comissão avaliadora e pelo discente.

Ouro Preto, 21 de janeiro de 2019.

  
Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira  
Presidente da Comissão Avaliadora e Professor Orientador

  
Prof.ª Dr.ª Aparecida Barbosa Mageste  
Membro da Comissão Avaliadora

  
Prof.ª Dr.ª Érica Linhares Reis  
Membro da Comissão Avaliadora

  
Heyder Pereira Neves

  
Prof. M.Sc. José Fernando Miranda  
Professor responsável pela Disciplina: Trabalho de Conclusão de Curso

Dedico este trabalho à minha mainha que sempre apoiou minhas decisões e me deu (e dá) todas as forças necessárias em minha caminhada.

## AGRADECIMENTOS

Aos sagrados orixás que me iluminam e regem, meu papai Oxóssi e mamãe Oxum, às correntes da sagrada umbanda por todo auxílio e amparo em todos os momentos. Em especial agradeço ao Centro Espírita Sete Poderes; dirigentes e toda equipe por toda força nessa caminhada.

À minha mainha por sempre me apoiar e acreditar nos meus sonhos, pela maravilhosa educação que me fez ser quem eu sou e pelo amor incondicional. Ao meu pai (*in memorian*) por ter acompanhado minha trajetória até onde foi possível. Aos meus irmãos Heuler e Maurício por todo aprendizado e partilha.

Ao Gabriel, por toda orientação e esclarecimentos.

À Aparecida por todo incentivo, pela oportunidade e pela brilhante condução deste trabalho, independente de todas as adversidades. Iremos muito além!

À toda equipe do Laboratório de Físico-Química e Química ambiental. Em especial ao Herivelton, Jussara, Silvia e Poliana Machado por me auxiliarem nos trabalhos.

Às amigas que Ouro Preto me proporcionou e que tanto foram meu ombro durante toda essa jornada. Em especial Fernanda, Juju, Raquel, galera do OCUPA UFOP (que aprendizado primoroso), Van, Raian, Will e Anna Marys.

Aos meus queridos companheiros de casa e de vida. Vocês, mais do que ninguém, ouviram todas as penúrias e vibraram junto com cada vitória. Chris, Iza e Danilo, vocês são parte de tudo isso.

À toda equipe do DEMIN, professores, técnicos e servidores terceirizados. Em especial à Izabel por sempre partilhar do meu cotidiano e cuidar tão bem de todos os alunos.

À UFOP pelo ensino de qualidade.

Aos governos dos ex-presidentes Lula e Dilma por terem fortalecido o ensino superior no país, criando políticas de ações afirmativas de acesso e por terem reerguido nossas universidades.

Aos membros da banca examinadora, por terem aceito de bom grado este singelo convite.

*“[...] E não há melhor resposta  
que o espetáculo da vida:  
vê-la desfiar seu fio,  
que também se chama vida,  
ver a fábrica que ela mesma,  
teimosamente, se fabrica,  
vê-la brotar como há pouco  
em nova vida explodida;  
mesmo quando é assim pequena  
a explosão, como a ocorrida;  
como a de há pouco, franzina;  
mesmo quando é a explosão  
de uma vida Severina.”*

*(Morte e Vida Severina, João Cabral de Melo Neto)*

## RESUMO

Os elementos terras raras (ETR), que compõem a série dos lantanídeos na tabela periódica, além dos elementos ítrio e escândio, são encontrados em vários minerais na crosta terrestre e vêm ganhando grande importância no cenário mundial nos últimos anos devido suas aplicações em materiais de alta tecnologia. Os métodos convencionais utilizados para obtenção dos ETR envolvem processos hidrometalúrgicos que são realizados em um grande número de etapas, utilizam grandes quantidades de energia e reagentes químicos tóxicos (principalmente solventes orgânicos aplicados nas etapas de extração por solventes) e geram grande quantidade de efluentes líquidos. Deste modo, novos estudos têm sido realizados, buscando encontrar métodos mais amigáveis ambientalmente e que demandem menor utilização de solventes tóxicos para obtenção de ETR. Neste trabalho realizou-se o estudo de partição e analisou-se o percentual de extração (%E) do lantânio, primeiro metal da série dos lantanídeos, em sistemas aquosos bifásicos (SAB) que são sistemas ternários que apresentam como principal componente a água e têm se destacado como técnica de extração líquido-líquido. Os SAB utilizados foram compostos por poli(óxido de etileno) de massa molar média 1500 g/mol (PEO 1500) + MgSO<sub>4</sub> + água, surfactante Triton X-100 (TX-100) + MgSO<sub>4</sub> + água e TX-100 + cloreto de colina (ChCl) + água, na ausência de agentes extratantes. Avaliou-se o efeito do pH dos SAB, da natureza dos componentes formadores do sistema e do comprimento da linha de amarração sobre os valores de %E. Para o SAB formado por PEO 1500/MgSO<sub>4</sub>, a porcentagem de extração do lantânio não dependeu do pH do meio, enquanto que em sistemas formados por TX-100, o comportamento de extração foi influenciado por este parâmetro. Nos SABs formados por PEO 1500/MgSO<sub>4</sub> e TX-100/MgSO<sub>4</sub>, o lantânio se concentrou majoritariamente na fase rica em eletrólito, enquanto que no SAB formado por TX-100/ChCl em baixo valor de comprimento de linha de amarração, o lantânio apresentou relevantes porcentagens de extração para a fase pobre em eletrólito. Os SAB se mostraram como uma técnica eficiente na partição de La, mesmo na ausência de agentes extratores, e com grande potencial a ser estudado na busca da substituição dos processos convencionais de obtenção de ETR.

**Palavras-chave:** Elementos Terras Raras. Lantânio. Sistemas Aquosos Bifásicos. Partição.

## ABSTRACT

The rare earth elements (REE), which compose the series of lanthanides in the periodic table, as well as the yttrium and scandium elements, are found in several minerals in the Earth's crust and have received great attention in the world scenario due to their applications in high technological materials. The conventional methods used to obtain REE involve hydrometallurgical processes that are carried out in many stages, use large amounts of energy and toxic chemical reagents (mainly organic solvents applied in the solvent extraction stages) and generate large amounts of liquid effluents. In this way, new studies have been carried out in order to find more environmentally friendly methods that require less use of toxic solvents to obtain REE. In this work, the partition behavior of lanthanum, the first metal of the lanthanide series, was studied in aqueous two-phase systems (ATPS), which are ternary systems whose main component is water and have received attention as liquid-liquid extraction technique. The ATPS were composed of poly(ethylene oxide) of average molar mass 1500 g/mol (PEO 1500) + MgSO<sub>4</sub> + water, surfactant Triton X-100 (TX-100) + MgSO<sub>4</sub> + water, and TX-100 + choline chloride (ChCl) + water, in the absence of extractant agents. The effect of the pH, the nature of the components forming the system, and the tie-line length on the %E values were evaluated. For the ATPS formed by PEO 1500 / MgSO<sub>4</sub>, the extraction percentage of lanthanum did not depend on the pH of the medium, whereas in systems formed by TX-100, the extraction behavior was influenced by this parameter. In the ATPS formed by PEO 1500 / MgSO<sub>4</sub> and TX-100 / MgSO<sub>4</sub>, lanthanum was mostly concentrated in the salt-rich phase, whereas in the SAB formed by TX-100 / ChCl in low tie-line length, lanthanum presented relevant extraction percentages for the salt-poor phase. The ATPS proved to be an efficient technique in the La extraction, even in the absence of extractive agents, and with great potential to be studied in the search for substitution of the conventional processes of obtaining REE.

**Key-words:** Rare Earth Elements. Lanthanum. Aqueous Two-Phase Systems. Partition.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma sugerido para extração de ETR usando o extratante TODGA (adaptado) [22]. .....	18
Figura 2 - SAB aplicados a extração de corantes em equilíbrio termodinâmico. ....	21
Figura 3 - Esquema de um diagrama de fase de um sistema aquoso bifásico composto por surfactante, sal e água. ....	22
Figura 4 - Preparo de SAB estoque e ensaio de partição de La. ....	28
Figura 5 - Efeito da natureza dos componentes do SAB na partição de La, em pH 2.....	32
Figura 6 - Efeito do CLA em SAB formado por TX-100 + ChCl + água, em pH 2. ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reservas e produção mineral de óxidos de terras raras [11].....	16
Tabela 2 - Dados dos percentuais mássicos dos componentes do SAB formado por PEO 1500 + MgSO <sub>4</sub> .....	26
Tabela 3 - Dados dos percentuais mássicos dos componentes do SAB formado por TX-100 + MgSO <sub>4</sub> .....	27
Tabela 4 - Dados dos percentuais mássicos dos componentes do SAB formado por TX-100 + ChCl. ....	27
Tabela 5 - Dados de composição do SAB formado por TX-100 + ChCl em diferentes CLA's. ....	27
Tabela 6 - Dados de %E em diferentes valores de pH para diferentes SAB avaliados. ....	31

## LISTA DE ABREVIATURAS

CG – Composição Global

ChCl – Cloreto de Colina

CLA – Comprimento da Linha de Amarração

ETR – Elementos Terras Raras

L64 – Copolímero Tribloco Polióxido de Etileno – Polipropileno Óxido – Polióxido de Etileno

LA – Linha de Amarração

PEO 1500 – Poli(óxido de etileno) de massa molar média 1500 g/mol

PEO 6000 – Poli(óxido de etileno) de massa molar média 1500 g/mol

PPO – Polipropileno Óxido

SAB – Sistema(s) Aquoso(s) Bifásico(s)

TR – Terras Raras

TX-100 – Surfactante não-iônico Triton X-100

$\Delta G_{\text{hid}}$  – energia livre de Gibbs de hidratação

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1. Elementos Terras Raras .....	15
2.2. ETR: Propriedades, ocorrências e aplicações .....	15
2.3. Lantânio .....	16
2.4. Processos convencionais de obtenção de ETR.....	17
2.4.1. Decomposição de ETR (pré-tratamento) .....	18
2.4.2. Lixiviação.....	19
2.4.3. Extração líquido-líquido .....	20
2.5. Sistemas aquosos bifásicos .....	21
2.6. SAB: aplicações e vantagens.....	23
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	25
3.1. Objetivo Geral .....	25
3.2. Objetivos Específicos .....	25
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	26
4.1. Reagentes .....	26
4.2. Metodologia .....	26
4.2.1. Preparo dos SAB estoque.....	26
4.2.2. Partição de La.....	27
4.2.3. Determinação das porcentagens de extração.....	28
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	30
5.1. Efeito do pH sobre a partição de lantânio em SAB.....	30
5.2. Efeito da natureza dos componentes dos SAB.....	32
5.3. Efeito do CLA .....	34
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	36
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	37

## 1. INTRODUÇÃO

Os elementos terras raras (ETR) são aplicados em diversos setores da indústria e são utilizados na obtenção de produtos de alta tecnologia, como na indústria médica, de defesa, automobilística, dentre outras. Apesar do nome que recebem, estes elementos não ocorrem de maneira tão rara na crosta terrestre e são até mais abundantes do que alguns metais mais explorados comercialmente, como chumbo e ouro. As fontes mais abundantes de terras raras são a bastnaesita ((Ce,La)CO<sub>3</sub>(Fe,OH)) e a monazita ((Ce,La,Nd,Th)PO<sub>4</sub>).

Os métodos convencionais mais aplicados na obtenção de ETR a partir de seus minérios envolvem os processos hidrometalúrgicos. Dentre eles podemos ressaltar a lixiviação, cristalização e precipitação seletiva, troca-iônica e extração por solventes (com o amplo uso de agentes extratantes organofosforados), sendo esta última a técnica mais empregada pela indústria para obtenção de ETR em larga escala.

Os ETR têm ocorrência conjunta com outros elementos, o que dificulta e tornam caros seus processos extrativos. Outro problema recorrente é que nos processos extrativos convencionais há ampla geração de efluentes líquidos, o que aumenta o custo e dificulta a disposição de resíduos da atividade. Ressalta-se também que os solventes corriqueiramente utilizados são inflamáveis e formadores de *smog* fotoquímico. Também podem ser extremamente danosos à saúde humana e ao meio ambiente, sendo estes conhecidamente carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, neurotóxicos, formadores de chuvas ácidas e poluidores persistentes.

De acordo com os princípios da Química Verde, novos processos e substâncias alternativas devem ser estudados para que se evite o uso de reagentes que sejam agressivos ao meio ambiente e representem riscos à saúde humana. Nesse tocante, surgem os sistemas aquosos bifásicos (SAB), os quais vêm se consolidando como uma técnica de extração líquido-líquido ambientalmente mais segura para obtenção de diversos solutos. Estes sistemas possuem em sua composição materiais não inflamáveis, biodegradáveis e seu principal componente é a água, o que os tornam mais atrativos quanto a questões ambientais e de custo.

Neste trabalho, objetivou-se analisar o comportamento de partição de lantânio, primeiro metal da série dos lantanídeos (ETR), em sistemas aquosos bifásicos compostos por surfactante não iônico Triton X-100 e eletrólitos, visando o uso destes sistemas como potencial método alternativo aos sistemas convencionais de extração de ETR com solventes orgânicos. Ressalta-se que o Triton X-100 apresenta algumas características importantes, como a

biocompatibilidade e biodegradabilidade; e até o momento, não há trabalhos publicados que utilizaram este tipo de sistema para partição, extração ou especiação de ETR.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. Elementos Terras Raras

Os elementos químicos que compõem a série dos lantanídeos (número atômico de 57 a 71) acrescidos do ítrio (Y) (número atômico 39) e escândio (Sc) (número atômico 21), formam um grupo também conhecido como elementos terras raras (ETR) [1]. Os ETR podem ser divididos em dois grupos: os ETR leves, do lantânio (número atômico 57) ao gadolínio (número atômico 71), e os ETR pesados, do térbio (número atômico 65) ao lutécio (número atômico 71). O ítrio é considerado um ETR pesado em função de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às deste grupo [1, 2].

O termo “terras raras” não diz respeito à escassez de ocorrências destes elementos na natureza, mas ao fato de tais metais ocorrerem de forma disseminada na crosta terrestre, não formando assim depósitos de grandes concentrações [2]. Os ETR ocorrem na crosta terrestre em concentrações mais elevadas do que outros metais mais explorados comercialmente como cobre, chumbo, ouro e prata [1].

### 2.2. ETR: Propriedades, ocorrências e aplicações

A série de metais ETR compõem o bloco 4f da tabela periódica. São brancos, macios e no estado metálico são maus condutores de calor e eletricidade. Os lantanídeos são eletropositivos e possuem grande semelhança em suas propriedades químicas. Os elementos deste grupo possuem preferência pelo estado de oxidação 3+, com exceção do cério, que pode ser oxidado a  $Ce^{4+}$ , e o európio que pode ser reduzido a  $Eu^{2+}$ . Tais características, facilitam a separação do Ce e Eu dos demais lantanóides [3].

Suas ocorrências na natureza são geralmente na forma de óxidos, sendo encontrados em diversos minerais. Dentre eles gadolinita, xenotímio, samarskita, euxenita, fergusonite, bastnaesita, monazita, loparita e allanita [4]. As principais fontes de ETR atualmente são a monazita, xenotímio, bastinaesita, argilas iônicas e alguns minerais do grupo das apatitas [5]. As mineralizações mais comuns ocorrem em complexos alcalino-carbonatíticos. Outra mineralização importante ocorre em depósitos de pláceres (principal depósito de monazita).

Ainda podem ocorrer em associação a óxidos de ferro, mineralizações polimetálicas e skarns [6].

Os ETR possuem elevada importância na indústria de alta tecnologia [7] sendo aplicados em catalisadores, ligas de magnésio, ligas com metais de transição, ímãs permanentes, produtos usados em polimentos, vidros para fabricação de lasers, fósforos luminescentes, dentre outros [8]. O Brasil ocupa atualmente a segunda posição em termos de reservas mundiais de ETR, ficando atrás apenas da China [9]. Em termos de produção, a China também domina o cenário mundial, sendo responsável por 85,2% dos óxidos de terras raras comercializados em 2014. Desde o ano de 2014 não há produção brasileira de óxidos de ETR [10]. Na tabela 1, pode-se observar os dados de produção mineral e reservas dos principais países produtores de terras raras nos anos de 2013 e 2014.

Tabela 1 - Reservas e produção mineral de óxidos de terras raras [9].

País	Produção Mineral (ton)		Reservas (ton)
	2013	2014	
EUA	5.500	7.000	1.800.000
Austrália	2.000	2.500	3.200.000
Brasil	330	-	22.000.000
China	95.000	95.000	55.000.000
Índia	2.900	3.000	3.100.000
Malásia	180	200	30.000
Rússia	2.500	2.500	I**
Tailândia	800	1.100	I**
Vietnã	220	200	I**
Outros	Nd*	Nd*	41.000.000
Total	110.000	110.000	130.000.000

Nd\*: não determinado. I\*\*: incluso em outros países. Fonte: dados de 2015, USGS (adaptado).

### 2.3. Lantânio

O lantânio é o primeiro elemento da série dos lantanídeos, que possui número atômico 57 e, portanto, é considerado um TR leve. É um metal fortemente eletropositivo, tendo preferência pelo estado de oxidação 3+ em soluções aquosas. Entre os ETR é um dos mais abundantes, figurando na 28ª posição entre metais os que mais ocorrem na crosta terrestre. Ele ocorre como óxido em diversos minerais e as duas grandes fontes destes elementos exploradas atualmente

são a bastnaesita (23% – 33%, em amostras de minérios do Canadá e China) e a monazita (~23% em minério brasileiro) [11, 12].

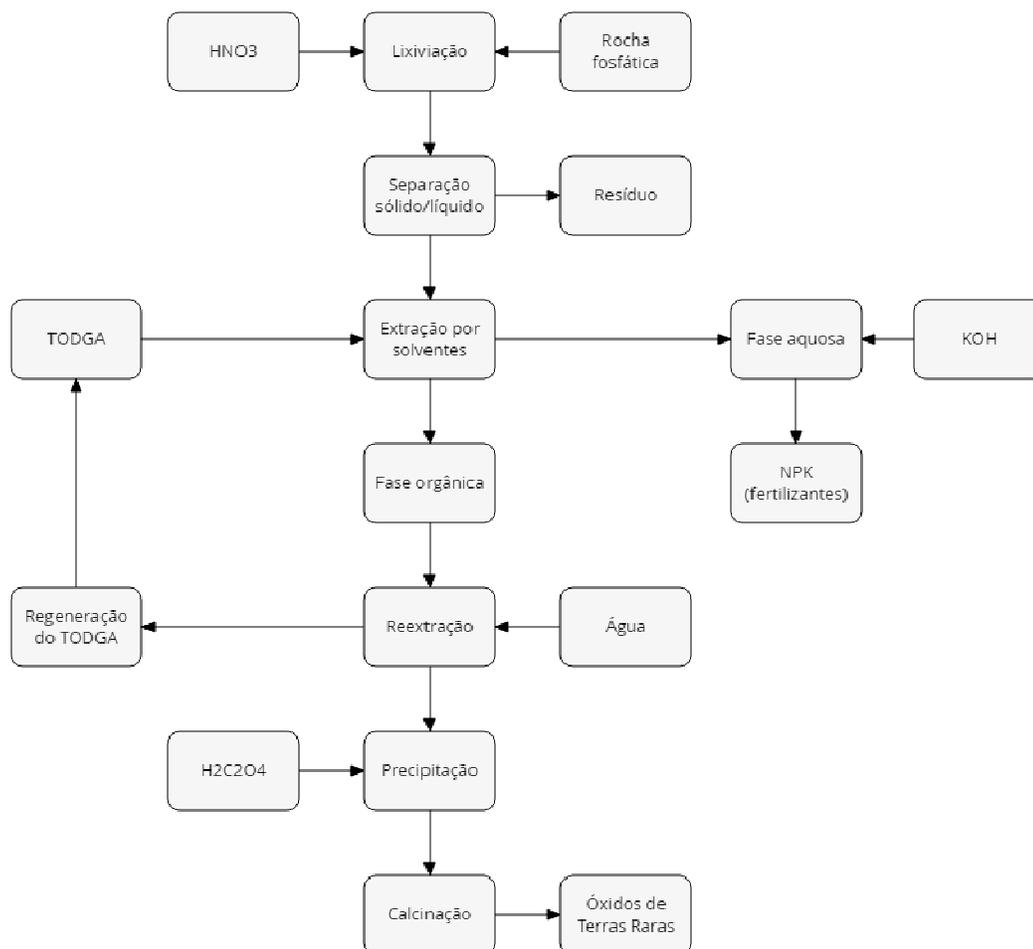
O lantânio é amplamente utilizado na composição de ligas que utilizam os ETR como *mish metal*. É usado também como componente de catalisadores FCC (*fluid catalytic cracking*); é um importante componente de baterias de Ni-MH e fósforo luminescentes; e é utilizado também na fabricação de *lasers* cristalinos juntamente com o ítrio e o flúor. [13]

#### 2.4. Processos convencionais de obtenção de ETR

Processos hidrometalúrgicos compreendem um conjunto de métodos da metalurgia extrativa que são aplicados na extração de metais através de uma série de reações químicas em meio aquoso [12]. A hidrometalurgia é a mais utilizada quando se trata da extração de ETR, compreendendo rotas de processo que contenham etapas de lixiviação, extração por solventes, troca iônica e precipitação seletiva, de maneira geral [14].

Há de se ressaltar as grandes dificuldades de separar os ETR individualmente, pois este grupo de metais possui características físicas e químicas muito semelhantes, fazendo com que sejam necessárias múltiplas etapas em processos de obtenção de ETR puros [15, 16]. Além do mais, outros problemas também são enfrentados durante a realização de tais processos, como o alto consumo de energia e pouca seletividade [17, 18, 19], grande consumo de reagente químicos e geração de efluentes líquidos em larga escala [20]. No caso específico dos terras raras, há a geração de rejeitos contendo flúor, urânio e tório radioativo, que são espécies altamente tóxicas e que podem provocar diversos problemas ambientais [21]. A figura 1 apresenta um fluxograma que simula um processo de obtenção de óxidos de ETR e fertilizantes a partir de uma rocha fosfática. Nesta rota, foram aplicados processos de lixiviação, extração por solventes, reextração e precipitação para obtenção dos produtos [22].

Figura 1 - Fluxograma sugerido para extração de ETR usando o extratante TODGA (adaptado) [22].



#### 2.4.1. Decomposição de ETR (pré-tratamento)

Os ETR, em sua grande maioria, não são facilmente mobilizados de seus minerais de minérios a partir de soluções ácidas ou em meio aquoso em temperatura ambiente. No caso, são necessárias etapas de pré-tratamento, mais conhecidas como decomposição de ETR, que podem ser realizadas de diversas maneiras, a depender das particularidades de cada minério (mineralogia, principalmente). Tais processos consistem em mudar as características químicas e físicas de cada elemento, tornando-os solúveis em meios aquosos e mais facilmente extraíveis por solventes orgânicos [23].

Nestas etapas, que precedem o processo de lixiviação, os concentrados de ETR podem ser submetidos a pré-tratamentos químicos em etapas de “cracking” e “roasting” para que ocorra a

liberação dos terras raras dos minerais de ganga [12], decomposição de fosfatos e oxidação dos TR [21]. Este procedimento consiste em submeter o material à altas temperaturas (300 – 1000 °C) em fornos a gás [24]. Posteriormente, o material é submetido à reação química com soluções concentradas de ácido clorídrico, ácido nítrico ou ácido sulfúrico [12], ou ainda passa por uma rota alcalina com a introdução de soluções de hidróxido de sódio no minério “crackeado” [25], para que se forme uma pasta de minério que será posteriormente lixiviada [12]. Ressalta-se que outros métodos também podem ser aplicados nesta etapa que precede a lixiviação, mas as mais comuns são as rotas ácidas e alcalinas [25].

#### 2.4.2. Lixiviação

Um dos processos mais comuns para recuperação de terras raras é o processo de lixiviação que consiste em submeter a fonte de ETR à ação de um agente lixivante, onde os metais de interesse serão dissolvidos na fase aquosa [26]. O processo de lixiviação de minérios de ETR pode ser feito com a utilização de reagentes diversos e procedimentos distintos.

Diversos trabalhos publicados demonstram a aplicação de pré-tratamentos de minérios de ETR antes do processo de lixiviação. Monazita, pré-tratada em rota alcalina, foi lixiviada com ácido clorídrico a 80 °C [27]. Resíduos de bauxita foram lixiviados com água por 7 dias, sem agitação, tendo sido pré-tratados com aquecimento a 650 °C e misturados com ácido sulfúrico em variadas proporções massa/massa, por 12 horas [28]. Concentrado de bastnaesita, oriundo do depósito de Dechang (província de Sichuan, China), pré-aquecida a 550 °C por duas horas, foi lixiviado com ácido clorídrico [29]. Concentrado misto de terras raras, do depósito Bayan Obo (Baotou, Mongólia), foi aquecido a 700 °C, por 30 minutos, com soluções de hidróxido de cálcio (23%, m/m) e hidróxido de sódio (15%, m/m) e posteriormente lixiviado com ácido clorídrico (0,5 mol/L) e ácido cítrico (0,05 mol/L) [30].

O processo de lixiviação pode ser realizado também de forma direta (onde não ocorrem as etapas de pré-tratamento), utilizando principalmente os ácidos sulfúrico, nítrico e clorídrico [31]. Um minério concentrado de ETR – com faixa granulométrica variando de 200#-400#; contendo majoritariamente Ce, La, Nd e Y, foi lixiviado com soluções de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  em diferentes concentrações e diferentes faixas de pH [32]. Resíduos de mineração de bauxita da empresa Alluminium of Greece (Agios Nikolaos, Grécia) com presença de ETR, foram diretamente lixiviados com tipos variados de ácidos orgânicos e inorgânicos [33].

Para a separação dos ETR algumas técnicas podem ser aplicadas a licores de liviação como a extração por solventes, troca iônica e precipitação seletiva. No entanto, a extração por solventes é a mais amplamente utilizada, pois possui a maior capacidade de tratar grandes volumes de material [34].

#### 2.4.3. Extração líquido-líquido

A extração líquido-líquido se baseia na distribuição de um soluto entre as duas fases de um sistema [35], onde uma fase aquosa (de maior polaridade) encontra-se em contato com uma fase orgânica (de menor polaridade) que possui agentes extratantes em sua composição [36]. Atualmente é a técnica mais utilizada para a extração e separação, em larga escala, de íons de ETR [16, 37] em licores de lixiviados.

O componente extratante fica majoritariamente concentrado na fase orgânica do sistema e é o responsável pela seletividade do processo de extração [38]. Três classes principais de extratante são as mais amplamente utilizadas, sendo elas as dos trocadores aniônicos, dos trocadores catiônicos e dos solvatantes (neutros) [15]. Um grande número de extratantes têm sido utilizado para extração e separação dos ETR de licores de lixiviados [22]. Os mais utilizados comercialmente são os da família dos ácidos organofosforados tais como o ácido 2-etilhexilfosfônico mono-2-etilhexil éster (EHEPA, ou P507) e o ácido di-(2,4,4'-trimetilpentil)-fosfônico (Cyanex 272) [37].

Na literatura, são vários os trabalhos que pesquisaram a extração por solventes com o uso de extratantes aplicada à separação dos ETR. Ácido (2,3-dimetilbutil) (2,4,4'-trimetilpentil)-fosfônico (uma mistura de ácido mono-n-octilfosfônico, ácido acético, di-isobutileno e di-tert-butil peróxido – DTBP) [39] foi utilizado na especiação de terras raras pesados, tendo n-octano como diluente da fase orgânica [37]. Um novo tipo de ácido fenóxi-carboxílico, obtido a partir da mistura de octilfenol, etanol, NaOH e 2-cloropropionato, foi utilizado como extratante na separação de alumínio de metais TR em duas etapas [40]. A separação seletiva de escândio foi avaliada em meio ácido e utilizando o extratante P204 (também conhecido como ácido di-2-etilhexil fosfórico – D2EHPA), diluído por querosene [41].

Atualmente, variados estudos têm se desenvolvido para que se evite a utilização de solventes orgânicos em métodos extrativos, visto que os mesmos são voláteis, inflamáveis e potencialmente tóxicos [42]. Neste tocante, surgem os sistemas aquosos bifásicos (SAB) que

são ambientalmente seguros e eficientes, podendo ser aplicados para extração / purificação de diversos solutos [43].

## 2.5. Sistemas aquosos bifásicos

Os sistemas aquosos bifásicos podem ser definidos como misturas ternárias que possuem como componente majoritário a água e apresentam duas fases distintas em equilíbrio termodinâmico sob determinadas condições de temperatura, pressão e concentração dos componentes [44]. Na figura 2 pode-se observar sistemas aquosos bifásicos aplicados na partição de corantes.

Figura 2 - SAB aplicados a extração de corantes em equilíbrio termodinâmico.

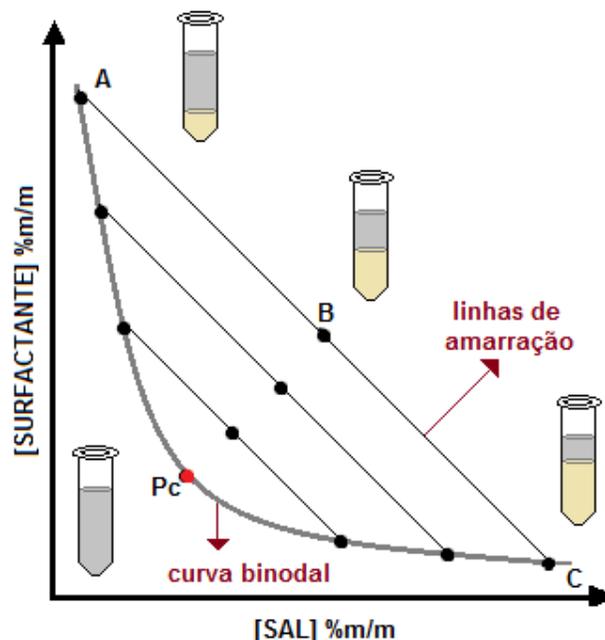


Fonte: acervo pessoal, (2018).

Os SAB podem ser formados por misturas de soluções aquosas de dois polímeros [45], um polímero e um eletrólito [46, 47], dois eletrólitos [48], dois surfactantes [49], um surfactante e um polímero [50] e um surfactante e um eletrólito [51]. Chama-se a atenção para o fato de haver outras combinações de substâncias que podem formar SAB.

Os dados de equilíbrio líquido-líquido de um determinado SAB são geralmente representados em um diagrama de fases retangular, onde cada um dos eixos (abscissa e ordenada) representa as concentrações de dois dos componentes do sistema [52], conforme apresentado na figura 3, para um SAB formado por um surfactante, um sal e água.

Figura 3 - Esquema de um diagrama de fase de um sistema aquoso bifásico composto por surfactante, sal e água.



Fonte: Dados ainda não publicados – adaptado (2018).

A curva binodal divide o diagrama em duas regiões específicas: acima da mesma temos a região bifásica e abaixo dela a região monofásica. Portanto, as composições sobre a linha binodal expressam os valores das composições globais (CG) do sistema acima das quais ocorrerá a formação de duas fases [53].

A partir da curva binodal são traçadas as linhas de amarração (LA) que são as linhas que unem pontos do diagrama que representam as composições de duas fases que se encontram em equilíbrio termodinâmico [43, 54]. Caminhando sobre a linha de amarração ABC, no sentido do ponto “A”, teremos a formação de sistemas com maiores massas da fase rica em surfactante. Fazendo o caminho inverso, caminhando no sentido do ponto “C”, obteremos a formação de sistemas com maiores massas de fase rica em sal [43]. O ponto “B”, localizado na metade da LA, determina a composição global do SAB que levará à formação de um sistema bifásico com massas iguais das duas fases. Neste sentido, ao longo de uma LA as propriedades extensivas das fases (volume, massa) variam, enquanto as propriedades intensivas (composição, densidade, etc.) permanecem as mesmas [55, 56].

Um importante parâmetro na análise de um diagrama de fases para um SAB é o comprimento da linha de amarração (CLA). Ele determina o quão diferentes são as propriedades termodinâmicas intensivas das fases do sistema que se encontram em equilíbrio. Quanto maior o valor de CLA, maior a diferença de composição entre as fases superior e inferior, o que poderá

proporcionar uma maior eficiência na extração de um soluto que seja introduzido no SAB. O CLA pode ser calculado a partir da equação 1, que depende da composição de cada um dos componentes (com exceção da água) em cada uma das fases.

$$CLA = [(C_1^S - C_1^I)^2 + (C_2^S - C_2^I)^2]^{1/2} \quad (1)$$

onde  $C_1$  e  $C_2$  referem-se às composições dos componentes 1 e 2, e os sobrescritos S e I fazem referência às fases superior e inferior, respectivamente [56].

O ponto crítico (PC) no diagrama refere-se ao ponto da curva binodal em que as propriedades termodinâmicas intensivas das fases seriam as mesmas e onde se teria a formação de um sistema monofásico [57].

## 2.6. SAB: aplicações e vantagens

No final do século 19, Beijerinck iniciou os estudos com SAB ao notar que soluções aquosas de gelatina e ágar, misturadas em determinadas faixas de temperatura e concentração, formavam sistemas com duas fases distintas, sendo uma rica em ágar e outra rica em gelatina [53, 58]. Ao longo dos últimos anos diversas pesquisas tem sido desenvolvidas na obtenção e aplicação de novos sistemas aquosos bifásicos na partição, especiação, extração e purificação de solutos. Após um analito de interesse ser adicionado em um SAB, este se deslocará para a fase com a qual apresente a maior afinidade e para cada sistema, ou condição termodinâmica (pH, temperatura, componentes, soluto, etc.) este comportamento pode variar [55].

Os SAB são aplicados para a obtenção de uma grande diversidade de substâncias, a partir de matrizes simples ou complexas. O estudo de extração e purificação do alcaloide capsaicina foi realizado em SAB formado por etanol e diferentes sais de sódio [59]. O edulcorante esteviosídeo foi particionado em sistemas aquosos bifásicos formados por cloreto de colina e  $K_3PO_4$  [60]. Moléculas de DNA foram particionadas aplicando-se SAB formados por variadas misturas eutéticas e variados líquidos iônicos [61]. No estudo de partição de Hg(II), Zn(II) e Co(II) foi aplicado um SAB formado por PEG 6000 e  $Na_2CO_3$  [62]. Um corante natural produzido por uma cultura de bactérias foi particionado em um SAB formado pelo surfactante não iônico triton X-114 e líquidos iônicos [63]. A separação seletiva de lantânio oriundo da lixiviação de baterias Ni-MH, foi realizado a partir de sistemas aquosos bifásicos formados por combinações de diferentes sais ( $Li_2SO_4$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $MgSO_4$ ,  $Na_2C_4H_4O_6$ ,  $Na_3C_6H_5O_7$ ) e os polímeros L64 e PEO 1500, na presença de extrante e em diferentes valores de pH [64].

Os SAB se consolidaram como uma técnica de extração líquido-líquido que segue os princípios da Química Verde [52] e em se tratando das vantagens de seu uso, pode-se ressaltar: o uso da água como um dos principais componentes [53], a eficiência na extração de diversos analitos [55], dispensa do uso de solventes tóxicos e presença de componentes que podem ser biodegradáveis, atóxicos, não inflamáveis e de baixo custo de aquisição [65].

Diante da busca por novos métodos extrativos que evitem o uso de solventes tóxicos, diminuam o consumo de energia nos processos e sejam mais economicamente viáveis, os SAB se mostram como uma boa alternativa neste caminho.

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo Geral

Estudar o comportamento de partição de lantânio (La) em sistemas aquosos bifásicos formados por surfactante não iônico ou polímero + eletrólito + água, na ausência de agentes extratores.

#### 3.2. Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito da mudança dos componentes do SAB sobre a partição de La;
- Avaliar o efeito do pH sobre a partição de La;
- Avaliar o efeito do comprimento da linha de amarração sobre a partição de La.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Reagentes

No preparo dos sistemas bifásicos e nos ensaios de partição de lantânio, os seguintes materiais foram usados:

- Eletrólitos: cloreto de colina (ChCl), fornecido pela Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA), e sulfato de magnésio fornecido pela Synth (São Paulo, Brasil);
- Polímero: Polióxido de etileno, de massa molar  $1500 \text{ g mol}^{-1}$  (PEO 1500), fornecido pela Synth (São Paulo, Brasil);
- Surfactante: surfactante não-iônico Triton X-100 (TX-100), do fabricante Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA);
- Ácidos e bases: ácido sulfúrico e hidróxido de sódio, fornecidos pela Synth (São Paulo, Brasil);
- Nitrato de lantânio hexa-hidratado do fabricante Sigma-Aldrich (Milwaukee, EUA).

### 4.2. Metodologia

#### 4.2.1. Preparo dos SAB estoque

Em tubos de centrífuga de 50 ml foram preparados sistemas aquosos bifásicos com massa total de 40 g, denominados de SAB estoque. Para a formação de cada um dos SAB estoques, soluções aquosas com concentrações conhecidas de cada um dos componentes foram misturadas em proporções adequadas para gerar as composições globais desejadas. Os SAB estoque preparados foram compostos por PEO 1500 + MgSO<sub>4</sub> + água [50], TX-100 + MgSO<sub>4</sub> + água [51] ou TX-100 + ChCl + água (dados ainda não publicados). As composições de cada um dos sistemas estudados encontram-se nas tabelas 2, 3 e 4. A água utilizadas no preparo das soluções tiveram o pH ajustado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou NaOH para 2, 6 ou 10.

Tabela 2 - Dados de composição, em porcentagem mássica, das fases do SAB formado por PEO 1500 + MgSO<sub>4</sub>.

LA	Fase Superior		Fase Inferior		CLA
	MgSO <sub>4</sub> (%)	PEO 1500 (%)	MgSO <sub>4</sub> (%)	PEO 1500 (%)	
1	0,56	47,95	21,04	5,34	47,28

Tabela 3 - Dados de composição, em porcentagem mássica, das fases do SAB formado por TX-100 + MgSO<sub>4</sub>.

LA	Fase Superior		Fase Inferior		CLA
	MgSO <sub>4</sub> (%)	Triton X-100 (%)	MgSO <sub>4</sub> (%)	Triton X-100 (%)	
1	1,6	44,7	10,7	0	45,62

Tabela 4 - Dados de composição, em porcentagem mássica, das fases do SAB formado por TX-100 + ChCl.

LA	Fase Superior		Fase Inferior		CLA
	ChCl (%)	Triton X-100 (%)	ChCl (%)	Triton X-100 (%)	
1	38,84	0,02	23,03	32,98	36,56

Após adicionadas cada uma das combinações de soluções para formação de cada SAB, os tubos foram agitados com auxílio de um vórtex por pelo menos 3 minutos, até que se notasse a mistura de todos os componentes. Posteriormente, os tubos foram mantidos em um banho termostático a 25 °C por pelo menos 24 horas, para os SAB de TX-100 + MgSO<sub>4</sub> e PEO 1500 + MgSO<sub>4</sub>, e 72 horas, para o SAB de TX-100 + ChCl, para que atingissem o equilíbrio termodinâmico.

Para análise do efeito do CLA, SAB estoque compostos por TX-100, ChCl e água foram preparados em pH 2, nas composições dos CLA 1, 2 e 3, cujas composições das fases em equilíbrio encontram-se na tabela 5. Após serem agitados e centrifugados a 2500 rpm por 5 minutos para auxiliar no processo de separação de fases, eles foram mantidos em um banho termostático a 25 °C, por pelo menos 24 horas.

Tabela 5 - Dados de composição, em porcentagem mássica, das fases do SAB formado por TX-100 + ChCl em diferentes CLA.

LA	Fase Superior		Fase Inferior		CLA
	ChCl (%)	Triton X-100 (%)	ChCl (%)	Triton X-100 (%)	
1	38,84	0,02	23,17	32,84	36,37
2	42,33	0,02	21,2	41,49	46,54
3	45,55	0,02	13,2	58,03	66,42

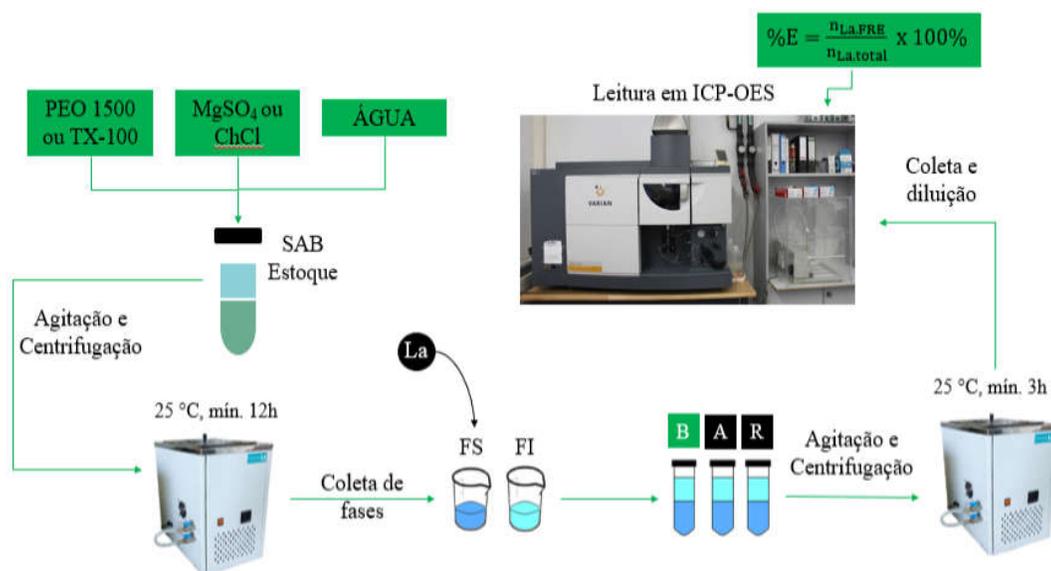
#### 4.2.2. Partição de La

Para os ensaios de partição de La, uma solução aquosa 2000 mg/kg do metal foi preparada a partir do sal La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O. Para preparo dos sistemas de extração, as fases superior e inferior do SAB estoque foram coletadas e utilizadas como segue. As fases superiores foram utilizadas

para preparar uma solução 30 mg/kg de La a partir de uma alíquota da solução de La 2000 mg/kg. Em tubos de vidro, sistemas aquosos bifásicos menores foram montados, tendo massa total de 6 g: 3 g de fase inferior e 3 g de solução de La em fase superior de seus respectivos SAB estoque. Os tubos foram agitados manualmente por pelo menos 3 minutos e levados a um banho termostático a 25 °C, por pelo menos 3 horas, para completa separação de fase. Para cada sistema foram montados um branco de análise (SAB sem presença de La), uma amostra e uma réplica. Após aquele tempo, as fases superior e inferior foram separadamente coletadas e diluídas. A concentração de La em cada fase foi determinada por espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca Varian modelo 725-ES.

A figura 4 apresenta o esquema da metodologia utilizada para a preparação dos SAB estoque e teste de partição executados:

Figura 4 - Preparo de SAB estoque e ensaio de partição de La.



#### 4.2.3. Determinação das porcentagens de extração

A porcentagem de extração de La em cada sistema foi determinada a partir dos dados obtidos após a leitura em ICP-OES, relacionando a quantidade de La introduzida no sistema e as quantidades identificadas nas fases ricas em eletrólito de acordo com a equação 2:

$$\%E = \frac{n_{\text{La,FRE}}}{n_{\text{La,total}}} \times 100\% \quad (2)$$

onde  $n_{\text{La,FRE}}$  é o número de mols de La na fase rica em eletrólito e  $n_{\text{La,total}}$  é o número de mols de La introduzida no sistema aquoso bifásico, de modo que %E fornece a porcentagem do metal que foi transferida para a fase rica em eletrólito.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo dos últimos anos, diversos estudos vem sendo conduzidos para a partição, extração e especiação de íons metálicos em SAB, em especial aqueles formados por polímero, sal e água, e na presença de agentes extratantes [62, 66, 67]. Durante a realização desta pesquisa, poucos foram os trabalhos encontrados na literatura que estudaram a aplicação de SAB na partição, extração ou especiação de ETR.

De Oliveira *et al.* [64] analisaram a extração e especiação de La em SAB composto por copolímero tribloco poli(óxido de etileno) – poli(óxido de propileno) – poli(óxido de etileno) de massa molar 2900 g/mol e porcentagem mássica de 40% de blocos PEO, também conhecido como L64, ou PEO 1500 + eletrólito ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  ou  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) + água. Neste trabalho, os autores investigaram o efeito do pH do meio, da natureza dos componentes formadores do SAB e da concentração do agente extratante sobre a porcentagem de extração do metal.

Chen *et al.* [68] avaliaram a separação de neodímio (um terra rara leve) dos metais cobalto e níquel em um SAB formado por dois diferentes líquido iônicos e  $\text{NaNO}_3$ . Neste trabalho foram avaliados os efeitos dos parâmetros pH do meio, concentração dos componentes do SAB e tipo de líquido iônico sobre a eficiência de separação.

Em um sistema aquosos bifásico micelar composto por TX-100 e água, Ohashi *et al.* [69] investigaram a partição dos ETR lantânio, európio e lutécio, com a utilização do agente extratante ácido di(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP). Foram avaliados o volume da fase micelar (rica em TX-100) com a variação do pH sobre os valores de %E dos metais, variando-se o pH do meio, com e sem a adição do HDEHP.

### 5.1. Efeito do pH sobre a partição de lantânio em SAB

Como apresentado na subseção 2.5 da revisão bibliográfica deste trabalho, o pH é um importante parâmetro que deve ser avaliado para extração, partição ou especiação de solutos em SAB. Para análise do efeito deste parâmetro sobre a partição do La, os SAB formados por PEO 1500/ $\text{MgSO}_4$ , TX-100/ $\text{MgSO}_4$  e TX-100/ $\text{ChCl}$  foram utilizados, com o pH ajustado em 2, 6 e 10 para cada sistema. Os resultados obtidos após a análise em ICP-OES são apresentados na tabela 6:

Tabela 6 - Dados de %E em diferentes valores de pH para diferentes SAB avaliados.

pH	Sistema Aquoso Bifásico		
	PEO 1500/MgSO <sub>4</sub>	TX-100/MgSO <sub>4</sub>	TX-100/ChCl
2	83,53%	84,48%	49,73%
6	84,66%	0,00%	4,90%
10	84,08%	0,08%	3,10%

Observa-se que para o SAB composto por PEO 1500 + MgSO<sub>4</sub> + água, não ocorreu alteração do comportamento de partição do La com a mudança de pH do meio, tendo o valor de %E permanecido constante em todos os valores de pH avaliados, com valores em torno de 84%. Este resultado foi similar aquele encontrado por De Oliveira *et al.* [64], que avaliaram a partição de La em SAB formado pelo copolímero tribloco L64 + Na<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> + água, na ausência de um agente extrator e na faixa de pH entre 3 e 9, em que foi verificado que o La<sup>3+</sup> não teve seu comportamento de partição alterado pela variação do pH.

Para os SAB compostos por TX-100 + MgSO<sub>4</sub> e TX-100 + ChCl, o pH exerceu grande influência sobre o comportamento de partição do La. Particularmente para o SAB formado por TX-100/ChCl, em pH 2 foi possível observar uma distribuição igual do La entre as duas fases do SAB, sendo o valor de %E encontrado próximo a 50%. Em valores de pH 6 e 10 os valores de %E decaíram consideravelmente, não sendo verificada a presença de La na fase rica em rica ele eletrólito do SAB. Em virtude deste resultado, a quantificação de La também foi realizada na fase rica em TX-100, sendo que concentrações muito baixas de La foram encontradas. A partir desses resultados, pode-se inferir que nos valores de pH 6 e 10 ocorreu a formação de espécies insolúveis de La no sistema, tal como La(OH)<sub>3</sub>, que possivelmente precipitaram no sistema, mas não foram visualizadas a olho nu em função das baixas concentrações de La utilizadas ([La] = 30 mg.kg<sup>-1</sup>). No estudo realizado por Chen *et al.* [68], em valores de pH maiores que 6, a partição de Nd<sup>3+</sup> foi afetada, ocorrendo a formação de um precipitado branco, devido a hidrólise do cátion metálico. De acordo com trabalho de Oliveira *et al.* [64], em meios básicos ocorre a formação de hidroxocomplexos de lantânio que interagem melhor com os componentes da fase hidrofóbica do sistema.

O mesmo fenômeno não foi observado no sistema de PEO 1500 + MgSO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O. Na tabela 2, onde estão apresentados os dados dos percentuais mássicos dos componentes deste SAB, percebe-se que na fase rica em eletrólito há um considerável percentual de PEO 1500 em relação

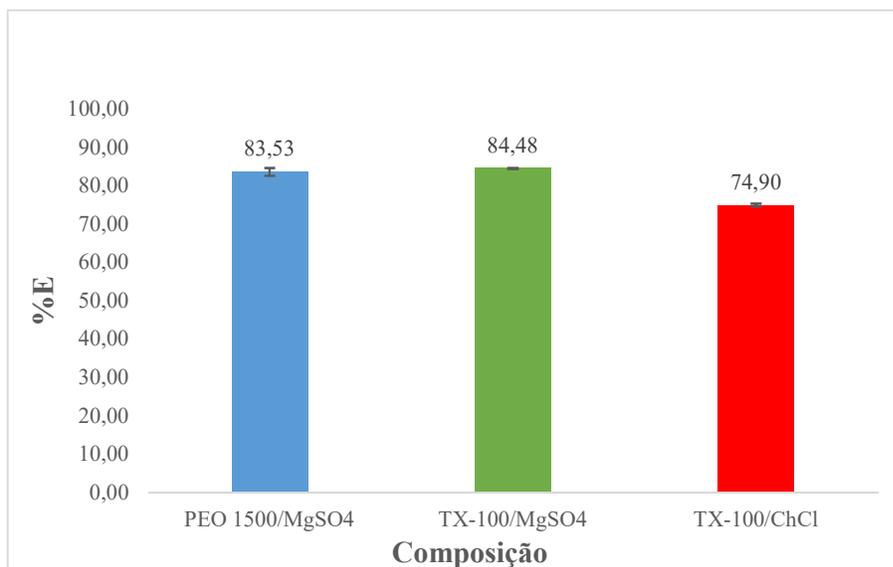
ao  $\text{MgSO}_4$ . Esta característica deste sistema permite levantar a hipótese de que o PEO 1500 presente atua impedindo a formação do hidróxido de La, permanecendo o metal no estado de espécies de La solúveis.

Diante dos resultados obtidos, decidiu-se prosseguir os demais experimentos em pH 2.

## 5.2. Efeito da natureza dos componentes dos SAB

Para comparação dos efeitos da natureza dos componentes, a %E foi avaliada em cada SAB utilizado, em pH 2 e com valores de CLA próximos à 46, como mostra a figura 4:

Figura 5 - Efeito da natureza dos componentes do SAB na partição de La, em pH 2.



Fonte: Acervo pessoal (2018).

De acordo com os dados apresentados, observa-se que em todos SAB, o La se particionou majoritariamente para a fase rica em eletrólito, tendo o SAB composto por TX-100/ChCl atingido um valor um pouco menor que os demais sistemas.

A partição de um soluto em SAB pode ser elucidada em termos das contribuições entálpicas e entrópicas associadas aos processos de transferência do soluto de uma fase para a outra. Do ponto de vista entrópico, o soluto tenderá a se particionar para a fase com o maior número de partículas por unidade de volume. No caso de sistemas formados por polímero e eletrólito, a fase com maior densidade numérica de partículas é a fase rica em eletrólito e, portanto, haverá uma tendência do metal em ser transferido para esta fase, caso o fator entrópico domine o processo de transferência do soluto. Além disso, existe uma contribuição entálpica que fará com

que o soluto se transfira para a fase rica no componente com o qual ele interage mais favoravelmente [70]. Segundo trabalho de De Oliveira *et al.* [64], em SAB formado pelo copolímero L64 e tartarato de sódio, os íons  $\text{La}^{3+}$  interagem com componentes do sal formador do SAB, o que leva a formação de complexos hidrofílicos, que ficam retidos na fase rica em eletrólito.

A formação de complexos a partir da interação de íons metálicos com os ânions do sal formador do sistema é bem estabelecida na literatura. Por exemplo, o ânion  $\text{SO}_4^{2-}$  possui grande habilidade de formar complexos com cátions metálicos [67], como mostra a equação 3:



Tal exemplo corrobora com os dados obtidos neste trabalho, permitindo dizer que, além do fator entrópico, o fator entálpico associado à estabilização energética do metal na fase inferior pela sua complexação com ânions  $\text{SO}_4^{2-}$  presentes majoritariamente na fase rica em sal, contribui com que o metal se concentre em maior parte nesta fase.

A energia livre de Gibbs de hidratação ( $\Delta G_{\text{hid}}$ ) do íon metálico em análise é um parâmetro comumente considerado na análise do estudo de partição de metais em SAB, principalmente para estabelecer uma comparação entre o comportamento de partição de diferentes íons metálicos em SAB. Em geral, quanto mais negativo é o valor de  $\Delta G_{\text{hid}}$ , maior é a quantidade do metal que se transfere para a fase rica em eletrólito [66, 71]. Esta ideia está em acordo com os resultados da partição de La nos SAB analisado até aqui, visto que este metal possui um valor bastante negativo de energia livre de Gibbs de hidratação ( $\Delta G_{\text{hid}} = -3.090 \text{ kJ/mol}$  [72]).

Comparando os resultados obtidos para os sistemas compostos por PEO 1500/ $\text{MgSO}_4$  e TX-100/ $\text{MgSO}_4$ , nota-se que os valores de %E para os dois SAB são muito próximos (83,53% e 84,48%, respectivamente), tendo o mesmo eletrólito como componente do sistema. Este resultado permite dizer que a substituição do PEO 1500 por TX-100 não afeta o comportamento de partição do La. Entretanto, comparando-se os SAB formados por TX-100/ $\text{MgSO}_4$  e TX-100/ $\text{ChCl}$ , observa-se que há uma mudança no comportamento do La. No SAB composto por TX-100 +  $\text{ChCl}$ , observa-se um menor %E em relação aos demais SAB. Retomando os dados de composição deste SAB, observa-se que na fase rica em surfactante, existe um grande percentual de  $\text{ChCl}$ . Pode-se então inferir que a presença de grande quantidade de eletrólito na

fase rica em TX-100, foi que regeu o comportamento de partição do sistema, levando uma considerável quantidade de La para esta fase.

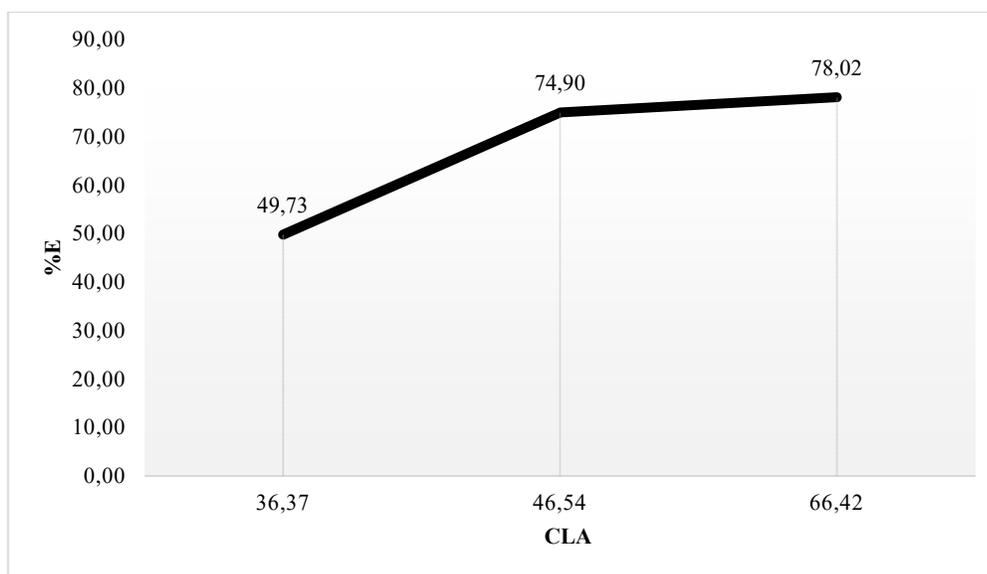
Em virtude do comportamento distinto dos demais SAB, o sistema composto por TX-100 + ChCl foi escolhido para análise do efeito de CLA na partição de La.

### 5.3. Efeito do CLA

Como exposto na subseção 3.5 da revisão bibliográfica deste trabalho, sabe-se que o CLA é um importante parâmetro na análise da partição de um soluto em um sistema aquoso bifásico. Quanto maior o valor de CLA, mais diferentes são as fases em termos de suas propriedades termodinâmicas intensivas. Sendo assim, a partição de um analito pode variar em função do CLA, principalmente se o analito particionado tem preferência para interagir com algum dos componentes do sistema.

A figura 5 apresenta o efeito do CLA sobre a partição de La no SAB formado por TX-100 e ChCl, em pH 2.

Figura 6 - Efeito do CLA em SAB formado por TX-100 + ChCl + água, em pH 2.



Fonte: acervo pessoal (2018).

Observa-se que quanto maior o CLA, maior é a %E, indicando um aumento na quantidade de La transferida para a fase rica em eletrólito. Analisando as composições das fases dos sistemas utilizados (tabela 5), à medida que o CLA aumenta, a concentração de ChCl na fase rica em

surfactante diminui, conseqüentemente diminuindo a quantidade de ChCl disponível para interagir com  $\text{La}^{3+}$  nesta fase. Ao mesmo tempo, aumenta-se a quantidade de ChCl na fase rica em eletrólito e a diferença na concentração de ChCl nas duas fases aumenta expressivamente.

No menor valor de CLA utilizado, nota-se uma partição praticamente igual do analito para as duas fases (49,73% para a fase rica em eletrólito e 50,27% para a fase rica em surfactante). Analisando os dados do SAB em questão, observa-se que mesmo na fase rica em TX-100 há um considerável percentual de ChCl (tabela 4). Conseqüentemente atribui-se a grande quantidade de La na fase rica em TX-100 do sistema formado por TX + ChCl à grande quantidade de eletrólito que se encontra presente nesta fase e que pode interagir com o  $\text{La}^{3+}$ . A despeito de haver uma grande quantidade de ChCl na fase rica em TX-100, essa quantidade é relativamente menor do que aquela presente na fase rica em eletrólito, sugerindo que, uma vez que o La se distribui igualmente entre as duas fases, possa existir um efeito sinérgico entre o TX-100 e ChCl que contribua para uma maior partição do metal para a fase rica em TX-100. Ressalta-se que este resultado foi de certa maneira surpreendente, pois uma grande quantidade de La se transferiu para a fase rica em surfactante, sem a utilização de algum agente extratante.

Estes resultados suportam a hipótese de que é a presença de grandes quantidades de ChCl na fase rica em surfactante uma das principais responsáveis pela maior partição do La para esta fase.

Diante dos resultados obtidos, o presente trabalho atenta para novas perspectivas de pesquisa que podem ser realizadas com o intuito de aplicação dos SAB na partição, extração e/ou especiação de ETR, podendo substituir as técnicas convencionais e evitar o uso de solventes tóxicos.

## 6. CONCLUSÃO

Foi constatado neste estudo que a natureza dos componentes dos sistemas aquosos bifásicos exercem grande influência sobre a partição do lantânio. Na análise do parâmetro pH, constatou-se que a acidez ou basicidade do meio influencia diretamente o comportamento de partição do La. Verificou-se também que a variação do comprimento da linha de amarração do SAB testado, faz com que o La se particione em maior quantidade para a fase rica no componente com o qual ele possui maior afinidade.

No SAB composto por TX-100/ChCl, no menor valor de CLA e em  $\text{pH} = 2,0$ , identificou-se um considerável percentual do La na fase rica em surfactante, mesmo sem a utilização de algum agente extratante; o que chama atenção para futuras pesquisas deste SAB aplicado na extração, partição ou especiação de La.

## 7. REFERÊNCIAS

1. FERNANDEZ, Viviana. Rare-earth elements market: A historical and financial perspective, *Resources Policy*, v. 53, p. 26-45, set. 2017.
2. GARCÍA, María Victoria Riesgo. KRZEMIÉN, Alicja. DEL CAMPO, Miguel Ángel Manzanedo. ÁLVAREZ, Mario Menéndez. GENT, Malcolm Richard. Rare earth elements mining investment: It is not all about China, *Resources Policy*, v. 53, p. 66-76, set. 2017.
3. ATKINS, P. W. SHRIVER, Duward F. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 2008.
4. ROCIO, Marco Aurélio. DA SILVA, Marcelo Machado. DE CARVALHO, Pedro Sérgio Landim. CARDOSO, José Guilherme Rocha. Terras-raras: situação atual e perspectivas, *BNDDES Setorial, Brasília*, v. 35, p. 369-420, 2012.
5. ROSENTAL, Simon. Terras Raras. In: DA LUZ, Adão Benvindo. LINS, Fernando A. Freitas. Rochas e minerais industriais: usos e aplicações. Rio de Janeiro : CETEM, 2008, p. 817-840.
6. LAPIDO-LOUREIRO, Francisco Eduardo. O Brasil e a reglobalização da indústria das terras raras . Rio de Janeiro : CETEM/MCTI, 2013.
7. SILVA JUNIOR, A. F. DE CAMPOS, M. F. Relevância dos terras raras para o setor energético, *Holos*, v. 1, p. 350-363, 2016.
8. DOS SANTOS, Calia Aparecida Lino. PANOSSIA, Zehbour. Revisão Bibliográfica Sobre Metais Terras Raras, *Revista IPT - Tecnologia e Inovação*, v. 1, n. 4, p. 6-19, abr. 2017.
9. UNITED STATES GEOLOGICAL SERVICE – USGS. Mineral Commodity Summaries 2015. Washington, 2016, 196 p. Disponível em: <[https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare\\_earths/mcs-2017-raree.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/mcs-2017-raree.pdf)>. Acesso em 10 set. 2017.
10. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. Sumário Mineral 2015. Brasília, 2016, 135 p. Disponível em: < <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2015>>. Acesso em 20 abr. 2017.
11. ABHILASH, Shivendra Sinha. MESHARAM, Pratima. PANDEY, Banshi Dhar. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources— A review, *Hydrometallurgy*, v. 160, p. 47-59, mar. 2016.
12. HIDAYAH, Nur Nadiatul. ABIDIN, Sumaiya Zainal. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using solid-liquid extraction over liquid-liquid extraction: A review, *Minerals Engineering*, v. 112, p. 103-113, out. 2017.
13. GUPTA, C. K. KRISHNAMURTY, N. Extractive Metallurgy of Rare Earths. Washigton D.C., 2004.
14. JHA, Manis Kumar. KUMARI, Archana. PANDA, Rekha. KUMAR, Jyothi Rajesh. YOO, Kyoungkeun. LEE, Jin Young. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy*, v. 165, p. 2-26, out. 2016.
15. INNOCENZI, Valentina. IPPOLITO, Nicolò Maria. PIETRELLI, Loris. CENTOFANTI, Marcello. PIGA, Luigi. Vegliò. Application of solvent extraction operation to recover rare earths from fluorescent lamps, *Journal of Cleaner Production*, v. 172, p. 2840-2852, jan. 2018.

16. VAHIDI, Ehsan. ZHAO, Fu. Environmental life cycle assessment on the separation of rare earth oxides through solvent extraction, *Journal of Environmental Management*, v. 203, p. 255-263, dez. 2017.
17. WHITTY-LÉVEILLÉ, Laurence. REYNIER, Nicolas. LARIVIÈRE, Dominic. Rapid and selective leaching of actinides and rare earth elements from rare earth-bearing minerals and ores, *Hydrometallurgy*, v. 177, p. 187-196, mai. 2018.
18. KIM, Wantae. BAE, Inkook. CHAE, Soochun. HEEYOUNG, Shin. Mechanochemical decomposition of monazite to assist the extraction of rare earth elements, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 486, p. 610-614, nov. 2009.
19. SHIN, Hee-young. PARK, Hongki. YOO, Kyeoungkeun. The effect of temperature on the leaching of monazite obtained from heavy mineral sands, *Geosystem Engineering*, v. 15, p. 118-122, mai. 2012.
20. IANNICELLI-ZUBIANI, Elena Maria. GIANI, Martina Irene. RECANATI, Francesca. DOTELLI, Giovanni. PURICELLI, Stefano. CRISTIANI, Cinzia. Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case study. *Journal of Cleaner Production*, v. 140, p. 1204-1216, jan. 2017.
21. WANG, Liangshi. HUANG, Xiaowei. YU, Ying. ZHAO, Longsheg. WANG, Chunmei. FENG, Zongyu. CUI, Dali. LONG, Zhiqi. WANG, Liangshi. HUANG, Xiaowei. YU, Ying. ZHAO, Longsheg. WANG, Chunmei. FENG, Zongyu. CUI, Dali. LONG, Zhiqi. Towards cleaner production of rare earth elements from bastnaesite in China, *Journal of Cleaner production*, v. 165, p. 231-242, nov. 2017.
22. DONGSONG, Xu. ZEB, Shah. YU, Cui. LIMIN, Jin. XIUJING, Peng. HAO, Zhang. GUOXIN, Sun. Recovery of rare earths from nitric acid leach solutions of phosphate ores using solvent extraction with a new amide extractant (TODGA), *Hydrometallurgy*, v. 180, p. 132-138, set. 2018.
23. QI, Dezhi. *Hydrometallurgy of Rare Earths: Separation and Extraction*. Rio de Janeiro, 2018.
24. HAQUE, Nawshad. HUGHES, Anthony. LIM, Seng. VERNON, Chris. Rare Earth Elements: Overview of Mining, Mineralogy, Uses, Sustainability and Environmental Impact, *Resources*, v. 3, n. 4, p. 614-635, out. 2014.
25. SADRI, Farzaneh. NAZARI, Amir Mohammad. GHAREMAN, Ahmad. A review on the cracking, baking, and leaching process of rare earth element concentrates, *Journal of Rare Earths*, v. 35, p. 739-752, ago. 2017.
26. PARHI, P.K. PARK, K.H. NAM, C.W. PARK, J.T. Liquid-liquid extraction and separation of total rare earth (RE) metals from polymetallic manganese nodule leaching solution, *Journal of Rare Earths*, v. 33, p. 207-213, fev. 2015.
27. HUSSEIN, A. E. M. Successive uranium and thorium adsorption from Egyptian monazite by solvent impregnated foam, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 289, p. 321-329, ago. 2011.
28. BORRA, Chenna Rao. MERMANS, Jasper. BLANPAIN, Bart. PONTIKES, Yiannis. BINNEMANS, Koen. VAN GERVEN, Tom. Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching, *Minerals Engineering*, v. 92, p. 151-159, jun. 2016.

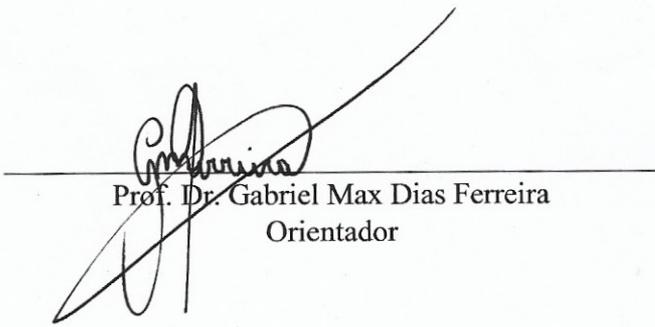
29. FENG, Xing-liang. LONG, Zhi-qi. CUI, Da-li. WANG, Liang-shi. HUANG, Xiao-wei. ZHANG, Guo-cheng. Kinetics of rare earth leaching from roasted ore of bastnaesite with sulfuric acid, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 23, p. 849-854, mar. 2013.
30. HUANG, Yukun. DOU, Zhihe. ZHANG, Ting-an. LIU, Jiang. Leaching kinetics of rare earth elements and fluoride from mixed rare earth concentrate after roasting with calcium hydroxide and sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, v. 173, p. 15-21, nov. 2017.
31. KUMARI, Archana. PANDA, Rekha. JHA, Manis Kumar. LEE, Jim Young. Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review, *Minerals Engineering*, v. 79, p. 102-115, ago. 2015.
32. PATTO, G.B. MAGALHÃES, L.S. CARVALHO, L.C. LEÃO, V. A. Determinação dos parâmetros pH, tamanho de partícula e concentração do lixiviante na lixiviação de terras raras. In: *Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*, 27., 2017, Belém..
33. BORRA, Chenna Rao. PONTIKES, Yiannis. BINNEMANS, Koen. GERVEN, Tom Van. Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud), *Minerals Engineering*, v. 75, p. 20-27, mai. 2015.
34. BATTSENGEL, Ariuntuya. BATNASAN, Altasukh. NARANKHUU, Ariunbolor. HAGA, Kazutoshi. WATANABE, Yasushi. SHIBAYAMA, Atsushi. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation, *Hydrometallurgy*, v. 179, p. 100-109, ago. 2018.
35. PABBY, Anil K. SASTRE, Ana M. *Solvent Extraction: Principles and Practices*. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124095472143598>>. Acesso em 10 set. 2018.
36. LI, Zheng. LI, Xiaohua. RAIGUEL, Stijn. BINNEMANS, Koen. Separation of transition metals from rare earths by non-aqueous solvent extraction from ethylene glycol solutions using Aliquat 336, *Separation and Purification Technology*, v. 201, p. 318-326, ago. 2018.
37. WANG, Junlian. XIE, Meiyang. WANG, Huajun. XU, Shengming. Solvent extraction and separation of heavy rare earths from chloride media using nonsymmetric (2,3-dimethylbutyl)(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid, *Hydrometallurgy*, Vol. 167, p. 39-47, jan. 2017.
38. ALIPRANDINI, Paula. O uso de extração por solventes para tratamento de licor de lixiviação de minério limnítico de níquel. 2017. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo.
39. WANG, Junlian. CHEN, Guang. XU, Shengming. LI, Linyan. Synthesis of novel nonsymmetric dialkylphosphinic acid extractants and studies on their extraction–separation performance for heavy rare, *Hydrometallurgy*, v. 154, p. 129-136, abr. 2015.
40. WANG, Yabing. WANG, Yanliang. SU, Xiang. ZHOU, Haiyue. SUN, Xiaoqi. Complete separation of aluminium from rare earths using two-stage solvent, *Hydrometallurgy*, v. 179, p. 181-187, ago. 2018.
41. YE, Qing. LI, Guanghui. DENG, Bona. LUO, Jun. RAO, Mingjun. PENG, Zhiwei. ZHANG, Yuanbo. JIANG, Tao. Solvent extraction behavior of metal ions and selective separation Sc<sup>3+</sup> in phosphoric acid medium using P204, *Separation and Purification Technology*, v. 209, p. 175-181, jan. 2019.

42. MAIA, Leticia Sobral. LIMA, Renata de Barros. SOBRAL, Luiz Gonzaga Santos. Avaliação da Influência de Solventes Orgânicos no Metabolismo de Microorganismos Utilizados na Oxidação de Sulfetos Mineraiis de Cobre. In: Jornada de Iniciação Científica – CETEM, 17., 2009, Rio de Janeiro.
43. SANTOS, Leandro Henrique. Separação de níquel a partir de soluções sulfúricas contendo cálcio e magnésio utilizando-se sistemas aquosos bifásicos. 2014. 140 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, de Materiais e de Minas), Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
44. FERREIRA, Gabriel Max Dias. Comportamento de partição de cocaína e de seus adulterantes em SABS: proposta de um novo método para identificação da droga. 2012. 62 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.
45. GAUBE, Johann. HOCHMER, Ralf. KEIL, Bernhard. PFENNIG, Andreas. Polydispersity Effects in the System Poly(ethylene glycol) + Dextran + Water, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 38, n. 2, p. 207-210, abr. 1993.
46. HAMMER, Steffen. PFENNIG, Andreas. STUMPF, Matthias. Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria in Water + Poly(ethyleneglycol) + Sodium Sulfate, *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 39, n. 3, p. 409-413, jul. 1994.
47. PEREIRA, Jorge F.B. VENTURA, Sónia P.M. ALVES E SILVA, Francisca. SHAHRIARI, Shahla. FREIRE, Mara G. COUTINHO, João A.P. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and polymers: A platform for the purification of biomolecules, *Separation and Purification Technology*, v. 113, p. 83-89, jul. 2013.
48. DENG, Yuefeng. CHEN, Ji. ZHANG, Dongli. Phase Diagram Data for Several Salt + Salt Aqueous Biphasic Systems at 298.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 52, n. 4, p. 1332-1335, may. 2007.
49. SANTOS, Valéria Carvalho. HASMANN, Francislene Andréia. CONVERTI, Attilio. PESSOA JÚNIOR, Adalberto. Liquid-liquid extraction by mixed micellar systems: A new approach for clavulanic acid recovery from fermented broth, *Biochemical Engineering Journal*, v. 56, p. 75-83, set. 2011.
50. MARTINS, João Paulo. CARVALHO, Carolina de Paula. DA SILVA, Luis Henrique Mendes. COIMBRA, Jane Célia dos Reis. DA SILVA, Maria do Carmo Hespanhol. RODRIGUES, Guilherme Dias. MINIM, Luis Antônio. Liquid-Liquid Equilibria of an Aqueous Two-Phase System Containing Poly(ethylene) Glycol 1500 and Sulfate Salts at Different Temperatures, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, n. 1, p. 238-241, dez. 2007.
51. SALABAT, Alireza. MOGHADAM, Somayeh Tiani. FAR, Mina Rahmati. Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems composed of TritonX-100 and sodium citrate or magnesium sulfate salts, *CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 34, p. 81-83, mar. 2010.
52. BORGES, Gabiella Alexandre. Desenvolvimento de um método de extração ambientalmente seguro para a remoção de corantes têxteis empregando sistemas aquosos bifásicos. 2010. 107 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

53. DA SILVA, Luis Henrique Mendes. LOH, Watson. Sistemas aquosos bifásicos: fundamentos e aplicações para partição/purificação de proteínas, *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1345-1351, nov./dez. 2006.
54. PIMENTEL, Gomes Juliana. Obtenção de dados de equilíbrio de sistemas aquosos formados por álcool/sais/água para extração de corantes têxteis. 2016. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) – Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga.
55. CARVALHO, Roberta de Almeida. Diagramas de Fase de Sistemas Aquosos Bifásicos Compostos por PEO 400 + Sais Inorgânicos + Água e Estudo da Extração de Ácido Monometilarsônico (MMA) Utilizando Sistema Aquoso Bifásico. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
56. DA SILVA, Maria do Carmo Hespanhol. DA SILVA, Luis Henrique Mendes. PAGGIOLI, Fernanda Jurgensen. REIS, Jane Sélia. MINIM, Luís Antônio. Sistema Aquoso Bifásico: uma alternativa para extração de íons, *Química Nova*, v. 29, n. 6, p. 1332-1339, nov./dez. 2016.
57. RAJA, S. et al. Aqueous Two Phase System of Recovery of Biomolecules – a review, *Science and Technology*, v. 1, p. 7-16, 2011.
58. CARVALHO, Carolina P. COIMBRA, Jane Sélia R. COSTA, Isabele Andressa F. MINIM, Luis Antônio. MAFFIA, Maria Cristina. DA SILVA, Luis Henrique Mendes. Influence of the temperature and type of salt on the phase equilibrium of peg 1500 + potassium phosphate and peg 1500 + sodium citrate aqueous two-phase systems, *Química Nova*, v. 31, n. 2, p. 209-213, dez. 2007.
59. CIENFUEGOSA, N.E.C. SANTOS, P. L. GARCÍA, A.R. SOARES, C. M. F. LIMA, A. S. Souza, R. L. Integrated process for purification of capsaicin using aqueous two-phase-systems based on ethanol, *Food and Bioproducts Processing*, v. 106, p. 1-10, nov. 2017.
60. ABOLGHASEMBEYK, T. SHAHRIARI, Sh. SALEHIFAR, M. Extraction of stevioside using aqueous two-phase systems formed by choline chloride and  $K_3PO_4$ , *Food and Bioproducts Processing*, v. 102, p. 107-115, mar. 2017.
61. XU, Panli. WANG, Yuzhi. CHEN, Jing. WEI, Xiaoxiao. XU, Wei. NI, Rui. MENG, Jiaojiao. ZHOU, Yigang. A novel aqueous biphasic system formed by deep eutectic solvent and ionic liquid for DNA partitioning, *Talanta*, v. 189, p. 467- 479, nov. 2018.
62. HAMTA, Afshin. DEHGhani, Mohammad Reza. Application of polyethylene glycol based aqueous two-phase systems for extraction of heavy metals, *Journal of Molecular Liquids*, v. 231, p. 20-24, abr. 2017.
63. TORRES, Fábio Aurélio Esteves. FRANCISCO, Ana Clara de Almeida. PEREIRA, Jorge Fernando Brandão. SANTOS-EBINUMA, Valéria de Carvalho. Imidazolium-based ionic liquids as co-surfactants in aqueous micellar twophase systems composed of nonionic surfactants and their aptitude for phase systems composed of nonionic surfactants and their aptitude for recovery of natural colorants from ferment, *Separation and Purification Technology*, v. 196, p. 262-269, mai. 2018.
64. DE OLIVEIRA, Wbiratan César Macedo. RODRIGUES, Guilherme Dias. MAGESTE, Aparecida Barbosa. DE LEMOS, Leandro Rodrigues. Green selective recovery of lanthanum from Ni-MH battery leachate using aqueous two-phase systems, *Chemical Engineering Journal*, v. 322, p. 346-352, ago. 2017.

65. MURARI, Gabriela Frade. O uso de sistemas aqueoso bifásicos formados por polímero PEG e sal para a remoção de um surfactante aniônico de efluentes. 2016. 64 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
66. ROY, Kamalika. LAHIRI, Susanta. Species dependent radiotracer study of Cr(VI) and Cr(III) using an aqueous biphasic system, *Radiochim. Acta*, v. 96, p. 49-53, set. 2009.
67. VALADARES, Alberto. VALADARES, Clara França. DE LEMOS, Leandro Rodrigues. MAGESTE, Aparecida Barbosa. RODRIGUES, Guilherme Dias. Separation of cobalt and nickel in leach solutions of spent nickelmetal hydride batteries using aqueous two-phase systems (ATPS), *Hydrometallurgy*, v. 181, p. 180-188, nov. 2018
68. CHEN, Yuehua. WANG, Huiyong. PEI, Yuanchao. WANG, Jianji. A green separation strategy for neodymium (III) from cobalt (II) and nickel (II) using an ionic liquid-based aqueous two-phase system, *Talanta*, v. 182, p. 450-455, mai. 2018.
69. OHASHI, Akira. HASHIMOTO, Takuma. IMURA, Hisanori. OHASHI, Kousaburo. Cloud point extraction equilibrium of lanthanum(III), europium(III) and lutetium(III) using di(2-ethylhexyl)phosphoric acid and Triton X-100, *Talanta*, vol. 73, pp. 893-898, out. 2007.
70. DA SILVA, Luis Henrique. DA SILVA, Maria do Carmo Hespanhol. FRANCISCO, Kelly R. CARDOSO, Marcus V. C. MINIM, Luis A. COIMBRA, Jane, S. R. PEO-[M(CN)<sub>5</sub>NO]<sub>x</sub>-(M ) Fe, Mn, or Cr) Interaction as a Driving Force in the Partitioning of the Pentacyanonitrosylmetallate Anion in ATPS: Strong Effect of the Central Atom, *Journal of Physical Chemistry B*, v. 112, n. 37, p. 11669-11678, set. 2008.
71. BULGARIU, Laura. BULGARIU, Dumitru. The extraction of Zn(II) in aqueous PEG (1550) – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> two-phase system using Cl<sup>-</sup> ions as extracting agent, *Journal of the Serbian Chemical Society*, v. 72, p. 289-297, 2007.
72. MARCUS, Yizhak. Thermodynamics of Solvation of Ions: Part 5 - Gibbs Free Energy of Hydration at 298.15 K, *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v. 87, n. 18, p. 2995-2999, 1991.

Certifico que o aluno Heyder Pereira Neves, autor do trabalho de conclusão de curso intitulado **“USO DE SISTEMAS AQUOSOS BIFÁSICOS FORMADOS POR SURFACTANTE NÃO IÔNICO, ELETRÓLITO E ÁGUA NA PARTIÇÃO DE LANTÂNIO”**, efetuou as correções sugeridas pela banca examinadora e que estou de acordo com a versão final do trabalho.



---

Prof. Dr. Gabriel Max Dias Ferreira  
Orientador